Sur de nouveaux conducteurs ioniques du lithium de structure boracite

Jean-Maurice Réau, Alain Levasseur, Guy Magniez, Bernard Calès, Paul Hagenmuller

► To cite this version:

Jean-Maurice Réau, Alain Levasseur, Guy Magniez, Bernard Calès, Paul Hagenmuller. Sur de nouveaux conducteurs ioniques du lithium de structure boracite. Materials Research Bulletin, 1976, 11 (9), pp.1087-1090. 10.1016/0025-5408(76)90005-2. hal-03480729

HAL Id: hal-03480729

<https://hal.science/hal-03480729>

Submitted on 14 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR DE NOUVEAUX CONDUCTEURS IONIQUES DU LITHIUM
DE STRUCTURE BORACITE

Jean-Maurice Réau, Alain Levasseur, Guy Magniez, Bernard Calès
Claude Fouassier et Paul Hagemüller
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.
Université de Bordeaux I
351, cours de la Libération, 33405 Talence, France.

ABSTRACT

The electrical study of lithium boracites, which are electronic insulators, shows a high mobility of the Li^+ cation. They are the first high isotropically conducting Li compounds.

Les études antérieures relatives aux électrolytes solides ont montré le grand intérêt présenté par des matériaux possédant une conductivité isotrope anionique tels les zircons stabilisés (1, 2) et les fluorures dérivés du type fluorine (3, 4, 5) ou cationique tels l'iodure d'argent et ses dérivés (6, 7) et les conducteurs tridimensionnels du sodium (8). Des considérations énergétiques et massiques ont orienté nos recherches vers le lithium plus léger et susceptible de donner des tensions plus élevées que le sodium. Nous avons donc entrepris l'étude des boracites de lithium $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isolants électroniques qui possèdent une structure tridimensionnelle et où les sites de lithium ne sont que partiellement occupés.

Nous avons représenté à la figure 1 $1/8$ de la maille boracite dont la structure a été déterminée antérieurement au laboratoire (9). Les atomes de bore et d'oxygène forment un squelette tridimensionnel dans les tunnels duquel se placent des octaèdres $\text{X}(\text{Li})_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) liés par les sommets dans les trois directions de l'espace. A la différence des trois atomes Li_I qui ont une coordination octaédrique, le quatrième atome de lithium Li_{III} occupe un site tétraédrique formé par trois atomes d'oxygène et l'atome de chlore central ; le taux d'occupation de celui-ci est de 25 %. Cette structure présente donc un grand intérêt sur le plan de la mobilité ionique du lithium.

Les mesures électriques des boracites de lithium ont été effectuées en courant alternatif entre 20 Hz et 200 kHz par la méthode des impédances complexes. Celle-ci permet en effet de séparer dans l'interprétation des mesures le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes et de déterminer ainsi avec précision la résistance ohmique des matériaux considérés.

FIG. 1
Schéma structural de la boracite
(1/8 de maille)

FIG. 2
Variation du logarithme de la
conductivité avec la tempéra-
ture des boracites de lithium
et de l'alumine β

Les échantillons utilisés sont des pastilles frittées à 840 et 800°C respectivement pour $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ et $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$. Leur compacité est de l'ordre de 90 % pour le matériau chloré et de 80 % pour le produit bromé. Les mesures électriques ont été effectuées entre 20 et 700°C.

La figure 2 donne la variation du logarithme de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température absolue pour les boracites $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ et $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$. Dans le domaine de température envisagé σ est de la forme $\sigma = nq\mu_0 \exp(-\Delta E/kT)$ où n représente le nombre de porteurs de charge q et de mobilité $\mu = \mu_0 \exp(\Delta E/kT)$. ΔE est l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction.

Nous avons rassemblé au tableau I les valeurs de la conductivité à 300°C et de l'énergie d'activation des matériaux étudiés. On peut attribuer la mobilité plus faible des ions Li^+ dans $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$ à un effet stérique. Le remplacement dans $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ de l'ion Cl^- par l'ion Br^- conduit en effet à un léger affaiblissement de la liaison $\text{Li} - \text{X}$ qui devrait favoriser la mobilité des ions Li^+ , mais la présence de l'ion Br^- de plus grande taille ($r_{\text{Br}^-} = 1,96 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$) (10) entrave la diffusion des ions Li^+ , l'augmentation de volume de la maille élémentaire ne compensant que partiellement cette gêne stérique (11). Cet effet est si important que la boracite iodée $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{I}$ ne peut être préparée que sous pression de 30 kb (12).

TABLEAU I
Conductivité et énergies d'activation des boracites de lithium

	Compacité	σ à 300°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)
$\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$	90 %	10^{-2}	0,49
$\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$	80 %	5.10^{-3}	0,52
$\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12}\text{S}$	70 %	3.10^{-4}	0,42

Pour améliorer la mobilité des ions Li^+ dans la boracite, nous avons remplacé dans $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ l'ion Cl^- par un ion S^{2-} de taille voisine ($r_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$ (10)) qui conduit comme Br^- à une liaison plus faible avec Li^+ . L'étude du système $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{S}$ à 700°C a permis d'isoler une nouvelle boracite de lithium de formule $\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12}\text{S}$, dans laquelle l'occupation des sites tétraédriques est cette fois de 50 %.

Nous avons porté à la figure 2 la variation de la conductivité avec la température pour une pastille frittée de $\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12}\text{S}$. A même température la conductivité inférieure à celle des boracites chlorée et bromée résulte d'une plus faible compacité (tableau I) : celle-ci n'excède pas en effet 70 %. En revanche $\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12}\text{S}$ est caractérisé par une énergie d'activation plus faible ($\Delta E = 0,42 \text{ eV}$). Les ions Li^+ possèdent donc dans ce matériau une plus grande mobilité.

Nous avons reporté également à la figure 2 la variation de la conductivité avec la température d'un monocristal et d'une céramique d'alumine β de compacité voisine de 85 %. Les boracites de lithium les plus performantes ont une conductivité aussi élevée que celle de l'alumine β dans son domaine d'utilisation. Mais ces matériaux présentent par rapport à l'alumine β l'avantage de supporter des températures de frittage beaucoup plus basses (15).

Références

1. C. Déportes, G. Robert et M. Forestier, *Electrochimica Acta*, **16**, 1003 (1971).
2. A. Hammou, C. Déportes et G. Robert, *J. Chem. Phys.*, **7-8**, 1162 (1971).
3. J.M. Réau, J. Claverie, G. Campet, C. Déportes, D. Ravaine, J.L. Souquet et A. Hammou, *C.R. Acad. Sc.*, **280 C**, 325 (1975).
4. J.M. Réau, C. Lucat, G. Campet, J. Portier et A. Hammou, *J. Solid State Chem.*, **17**, 123 (1976).
5. C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J.M. Réau et P. Hagenmüller, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 167 (1976).
6. A. Kvist et A. Josefson, *Z. Naturforsch.*, **23A**, 625 (1968).
7. H. Wiedesich et S. Gellar, *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids*, Ed. L. Eyring and M. O'Keefe, North-Holland, Amsterdam, p. 629 (1970).
8. J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong et J.A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976).

9. A. Levasseur, D.J. Lloyd, C. Fouassier et P. Hagemuller, J. Solid State Chem., 8, 318 (1973).
10. R.D. Shannon et C.T. Prewitt, Acta Cryst., B25, 955 (1969).
11. A. Levasseur, C. Fouassier et P. Hagemuller, Mat. Res. Bull., 6, 15 (1971).
12. W. Jeitschko et T.A. Bither, Z. Naturforschg., 27(b), 11, 1423 (1972).
13. M.S. Whittingham et R.A. Huggins, J. Chem. Phys., 54, 414 (1971).
14. R.H. Radzilowski , Y.F. Yao et J.T. Kummer, J. Appl. Phys., 40, 4716 (1969).
15. J.M. Réau, A. Levasseur, G. Magniez, B. Calès et P. Hagemuller, Brevet D.R.M.E. n° 7611110 (1976).

Nous remercions la D.R.M.E. pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à ce travail.